

# RELEASING AGENT FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

Patent number: JP5333584  
Publication date: 1993-12-17  
Inventor: HORIIE TAKAFUMI  
Applicant: SANYO CHEM IND LTD  
Classification:  
- international: G03G9/08; G03G9/087  
- european:  
Application number: JP19910124761 19910425  
Priority number(s):

## Abstract of JP5333584

**PURPOSE:** To give a toner more improved in the generating temp. of hot offset without reducing the fluidity of the toner by constituting of a specific modified polyolefin resin.

**CONSTITUTION:** The objective releasing agent is constituted of the modified polyolefin resin modified by an organofluoric compound, in which the content of fluorine atom is over 10wt.% and  $\leq 20$ wt.%, and has 10-5000CPS melt viscosity at 160 deg.C. A low melt viscosity polyolefin resin is preferable as the polyolefin resin and a fluorine compound having a group with olefinic double bond such as olefin fluoride, alkyl(metha)acrylic ester fluoride is preferable as the organofluoric compound. As the modification method, a method for modifying the low melt viscosity olefin resin by the organofluoric compound or a method for heat modifying a high melt viscosity polyolefin resin modified by the organofluoric compound is preferable.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-333584

(43)公開日 平成5年(1993)12月17日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08

9/087

G 0 3 G 9/ 08

3 6 5

3 2 1

審査請求 有 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-124761

(22)出願日 平成3年(1991)4月25日

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72)発明者 堀家 尚文

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 電子写真トナー用離型剤

(57)【要約】

【目的】 弗素変性ポリオレフィン系樹脂からなる電子写真トナー用離型剤において、流動性を低下させることなく、従来より更にホットオフセットの発生温度を高めること。

【構成】 パーフルオロオクチルメタクリレートなどの有機弗素化合物で変性されたポリプロピレンなどの弗素変性ポリオレフィン系樹脂からなり、弗素原子の含有量が、重量基準で10%を越え、20%以下、160℃における熔融粘度が、10～5,000cpsである電子写真トナー用離型剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機弗素化合物で変性された変性ポリオレフィン系樹脂からなり、弗素原子の含有量が、重量基準で10%を越え、20%以下、160℃における熔融粘度が10～5,000cpsであることを特徴とする電子写真トナー用離型剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真トナー用離型剤に関する。さらに詳しくは耐ホットオフセット性に優れた加熱定着型の複写機もしくはプリンターに適した電子写真トナー用離型剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 熱定着方式の電子写真トナーはヒートロールにより支持体上に定着される。その際、定着下限温度は低いことが望まれる。一方ロール温度が高くなるとトナーがロールにくっつく現象が現れる。このホットオフセットの発生する温度は高いことが望まれる。一般にバインダーの分子量が高くなるとホットオフセットの発生温度は高くなるが、同時に定着下限温度も高くなる。逆に分子量が下がるとホットオフセットの発生温度と定着下限温度共に低くなる。この矛盾した要求性能を満たすため、トナー中に離型剤を添加してホットオフセットの発生温度を高める方法が知られている。従来、この目的に用いる離型剤としては、有機弗素化合物で変性された低分子量ポリオレフィン系樹脂からなり、弗素原子の含有量が5%以下のもの（本出願人に係るドイツ特許第4024209号公開明細書）などが知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来の離型剤はトナーの流動性を低下させないのみならず、ホットオフセットの発生温度を高めたトナーを与える点で優れたものである。ホットオフセットの発生温度は高いほど望ましいため、本発明の目的は、トナーの流動性を低下させることなく、ホットオフセットの発生温度が従来よりもさらに向上したトナーを与えることができる離型剤を得ることにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者はホットオフセットの発生温度が従来よりもさらに高く、かつトナーの流動性が低下しない電子写真トナー用離型剤について鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、有機弗素化合物で変性された変性ポリオレフィン系樹脂からなり、弗素原子の含有量が重量基準で10%を越え、20%以下、160℃における熔融粘度が10～5,000cpsであることを特徴とする電子写真トナー用離型剤である。

【0005】 本発明に係るポリオレフィン系樹脂としては低熔融粘度ポリオレフィン系樹脂、例えば

【0006】 1) : 低熔融粘度のポリエチレン、ポリブ

ロピレン、エチレン- $\alpha$ オレフィン（炭素数3～8）共重合体（例えば、エチレン-プロピレン共重合体）、

2) : 1) のマレイン酸誘導体（無水マレイン酸、マレイン酸ジメチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、マレイン酸ジ-2-エチルヘキシルエステル等）付加物、

3) : 1) の酸化物、

4) : エチレン性不飽和カルボン酸〔（メタ）アクリル酸、イタコン酸等〕および／またはそのエステル〔アルキル（炭素数1～18）エステル〕等とエチレン性不飽和炭化水素（エチレン、プロピレン、ブテン等）との共重合体、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0007】 低熔融粘度ポリオレフィン系樹脂の製法としては、1) は高熔融粘度ポリオレフィン系樹脂を温度300～450℃反応時間0.5～10時間で熱減成するか、オレフィンを公知の重合方法により単独または共重合させることによって得られる。2) は1) の低熔融粘度ポリオレフィン系樹脂とマレイン酸誘導体とを過酸化触媒の存在下または無触媒下で付加反応させることにより得られる。3) は1) の低熔融粘度ポリオレフィンを酸素または酸素含有ガス（空気）で酸化する方法、オゾン含有酸素またはオゾン含有ガス（空気）で酸化する方法で得ることができる。酸化物の酸価は、通常100以下、好ましくは50以下である。4) はエチレン性不飽和カルボン酸および／またはアルキルエステル（炭素数1～18）とエチレン性不飽和炭化水素との共重合によって得られる。エチレン性不飽和カルボン酸および／またはそのアルキルエステルの量は重量基準で通常30%以下、好ましくは20%以下である。

【0008】 本発明に係る有機弗素化合物で変性された変性ポリオレフィン系樹脂において、有機弗素化合物としては、オレフィン性二重結合を有する基を有する弗素化合物（例えばフッ化オレフィン（ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロヘキシルエチレン等）、フッ化アルキル（メタ）アクリル酸エステル（パーフルオロヘキサエチルメタクリレート、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート等）等）を挙げることができる。

【0009】 有機弗素化合物でポリオレフィン系樹脂を変性する場合、有機弗素化合物の量は、弗素原子の含有量が重量基準で通常10%を越え、20%以下、好ましくは11%～16%になるような量である。本発明者は、前記従来の技術の項で記載した発明を改良した成果として、弗素原子の含有量の増加にともない、ホットオフセットの発生温度も高くなる傾向を示し、10%を越えるとその効果が顕著となることを見いだした。また、本発明の離型剤の熔融粘度を後記のように5,000cps以下とし、且つ、後記のように電子写真用トナーに対する本発明の離型剤の含有量が15%以下の範囲で用いれば、上記弗素原子の含有量の範囲ではトナーの流動性を低下させることもないことを見いだした。上記弗素原子

の含有量が20%を越えると、トナーの流動性が低下する。

【0010】本発明に係るポリオレフィン系樹脂を有機弗素化合物で変性する方法としては特に限定されるものではないがA)低熔融粘度ポリオレフィン系樹脂を有機弗素化合物で変性するか、B)有機弗素化合物で変性した高熔融粘度ポリオレフィン系樹脂を熱減成する方法等を挙げることができる。

【0011】A)の低熔融粘度ポリオレフィン系樹脂を有機弗素化合物で変性する方法としては、過酸化触媒存在下もしくは無触媒下で有機弗素化合物を付加反応する方法を挙げることができる。付加反応の方法としては不活性気体雰囲気下で過酸化触媒（例えばベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ) 3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等)存在下、もしくは無触媒下で反応温度が、ポリオレフィン系樹脂の融点以上300℃以下、好ましくは140～200℃で反応時間1～20時間

【0012】B)の有機弗素化合物で変性した高熔融粘度ポリオレフィン系樹脂を熱減成する方法としては高熔融粘度ポリオレフィン系樹脂を不活性気体雰囲気下、過酸化触媒存在下もしくは無触媒下で有機弗素化合物により変性し、得られた変性高熔融粘度ポリオレフィン系樹脂を反応温度300～450℃反応時間0.5～10時間で熱減成する方法を挙げることができる。

【0013】本発明の離型剤の160℃における熔融粘度は通常10～5,000cps、好ましくは30～3,000cpsである。160℃における熔融粘度が10cps未満のものは電子写真トナーにした時のトナーの流動性が低下し、熔融粘度が5000cpsを越えるものは電子写真トナーにした時のホットオフセットの発生温度が低くなる。離型剤の160℃における熔融粘度はブルックフィールド型回転粘度計を用いて測定することができる。測定温度以外の条件は、JIS-K1557-1970に準じて行なうことができる。測定試料の温度調整には、温度レギュレーター付きオイルバスを用いることができる。

【0014】本発明の電子写真トナー用離型剤は、必要によりバインダー、着色剤、さらに種々の添加剤等を含

【0015】バインダーとしてはスチレン系樹脂[例えばスチレン系単量体と、(メタ)アクリル酸エステル系単量体及び/または、その他の単量体との共重合体]等を挙げることができる。

【0016】着色剤としてはカーボン、鉄黒、ベンジジンイエロー、キナクドリン、ローダミンB、フタロシアニン等が挙げられる。磁性粉として鉄、コバルト、ニッ

ケル等の強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライト等を用いてもよい。

【0017】さらに種々の添加剤としては荷電調整剤(ニグロシン、四級アンモニウム塩等)等が挙げられる。

【0018】電子写真トナーの成分としては本発明の離型剤を通常0.1～15重量%、好ましくは0.2～5重量%、バインダーを通常40～95重量%、好ましくは50～90重量%、着色剤を通常3～60重量%等を用いる。本発明の離型剤の添加方法はトナー製造時に加えてもバインダーに予め混合した形で用いてもよい。またバインダー重合時、他成分と共に系に加えても構わない。

【0019】電子写真用トナーの製造は1)前記トナー成分を乾式ブレンドした後、熔融混練されその後粗粉碎され、最終的にジェット粉砕機を用いて微粉化し、さらに分級し粒径が通常2～20μの微粉として得るか、2)バインダー成分の単量体を他のトナー成分存在下で、懸濁重合し粒径が通常2～20μの微粉を得ることによっても得ることができるが、特に製法はこれらに限定されるものではない。

【0020】前記電子写真トナーは必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト等のキャリア粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。また粉体の流動性改良のため疏水性コロイダルシリカ微粉末を用いることもできる。

【0021】前記電子写真トナーは複写機たとえば加熱定着型の複写機またはプリンターの熱定着用ヒートロール部で加熱されることによって支持体(紙、ポリエステルフィルム等)に定着し記録材料とされる。

【0022】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに説明するが本発明はこれにより限定されるものではない。実施例中、部はいずれも重量部を現す。

【0023】実施例1

高熔融粘度ポリプロピレン1000部とパーフルオロオクチルエチルメタクリレート220部、ジ-*t*-ブチルパーオキシド5部の配合物ををバレル温度120℃に設定した二軸押出機に通じ変性高熔融粘度ポリプロピレンを得た。この変性高熔融粘度ポリプロピレン樹脂1000部を360℃に加熱した管状の反応器に通じ30分間熱減成を行ない変性ポリオレフィン系樹脂を得た。これを本発明の離型剤とする。この離型剤の160℃における熔融粘度は1000cpsであった。

【0024】実施例2

高熔融粘度ポリプロピレン1000部を360℃に加熱した管状の反応器に通じ30分間熱減成を行ない低熔融粘度ポリプロピレンを得た。この低熔融粘度ポリプロピレン1000部を窒素置換した反応器にいれ160℃に加熱しパーフルオロオクチルエチルメタクリレート22

0部とジ-ブチルパーオキシド10部を4時間で滴下しさらに1時間反応させた後減圧し変性ポリオレフィン系樹脂を得た。これを本発明の離型剤とする。この離型剤の160℃における熔融粘度は500cpsであった。

#### 【0025】比較例1

実施例2における低熔融粘度ポリプロピレン樹脂1000部を窒素置換した反応器にいれ160℃に加熱し、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート20部とジ-ブチルパーオキシド5部を4時間で滴下しさらに1時間反応させた後、減圧し160℃での熔融粘度が1000cpsの変性ポリオレフィン系樹脂を得た。これを比較離型剤とする。

#### 【0026】製造例1

スチレン660部、ブチルアクリレート340部を溶剤、重合開始剤を用いず130~180℃で熱重合を行ないバインダーを得た。バインダーのT<sub>g</sub>は53℃、数平均分子量は11000、重量平均分子量は70000であった。分子量の測定はGPC法により行なった。GPC法によるバインダーの分子量測定は以下の条件で行

装置 : 東洋曹達製 HLC802A  
 カラム : TSK Gel GMH6 2本  
 測定温度 : 40℃  
 試料溶液 : 0.5wt%のTHF溶液  
 溶液注入量 : 200μl  
 検出装置 : 屈折率検出器

#### 【0027】使用例1

実施例1の離型剤および製造例1のバインダーを用い \*

| 現像剤使用例 | 離型剤   | オフセット性 | 流動性 |
|--------|-------|--------|-----|
| 1      | 実施例 1 | E      | E   |
| 2      | 実施例 2 | E      | E   |
| 比較使用例1 | 比較例 1 | G      | E   |

注) 流動性

ホソカワミクロン社製パウダーテスターを用いて流動性指数を測定し評価した。

E 流動性指数80以上

G 流動性指数70以上80未満

P 流動性指数70未満

耐ホットオフセット性

市販の熱定着方式の複写機を用い、ホットオフセットが発生するヒートロールの温度で評価した。

E 240℃以上

\*て以下の方法により電子写真用トナーを作製し、さらに電子写真現像剤を作製した。

#### トナー作製方法

バインダー 87部

実施例1の離型剤 4部

カーボンブラック 8部

(三菱化成工業製(株)製MA-100)

荷電調整剤 1部

(保土谷化学工業(株)製スピロンブラックTRH)

10 上記配合物を粉体ブレンドしたのちラボプラストミルで140℃、30rpmで10間混練し、混練物をジェットミルPJM100(日本ニューマチック社製)で微粉砕した。粉体気流分級機MSD(日本ニューマチック社製)で微粉砕物から2μ以下の微粉をカットした。得られた粉体1000部にアエロジルR972(日本アエロジル)3部を均一混合してトナーを得た。

#### 現像剤作製方法

上記トナー25部に電子写真用キャリア鉄粉(日本鉄粉社製F-100)1000部を混合して電子写真用現像剤を得た。

#### 【0028】使用例2

実施例1の離型剤を実施例2の離型剤にする以外は同様の方法により電子写真用現像剤を得た。

#### 【0029】比較使用例1

実施例1の離型剤を比較例1の離型剤とする以外は同様の方法で比較電子写真用現像剤1を得た。各現像剤の評価結果を表1に示す。

#### 【0030】

【表1】 現像剤の評価  
耐ホット

| 現像剤使用例 | 離型剤   | オフセット性 | 流動性 |
|--------|-------|--------|-----|
| 1      | 実施例 1 | E      | E   |
| 2      | 実施例 2 | E      | E   |
| 比較使用例1 | 比較例 1 | G      | E   |

G 220℃以上240℃未満

P 220℃未満

本発明の離型剤を含んだ電子写真トナーはトナーの流動性を低下させることなく、従来よりも優れた耐ホットオフセット性を示すことが確認できた。

#### 【0031】

【発明の効果】本発明の離型剤はこれを含む電子写真用トナーとした場合、トナーの流動性を低下させることなく、耐ホットオフセット性を従来よりもさらに向上させたトナーを与えることよりその有用性は極めて高い。